Untersuchungen über den Einfluß von Seitenketten bei der Kondensation von Cyklohexanolen mit Phenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

Vorgelegt von

Günther Augstein
aus Bromberg

Universitätsverlag von Robert Noske, Borna-Leipzig
1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Refer: Prof. Weitz.

Korref: [illegible] Vorländer.

Prüfung: 29.VII.25.

Inhaltsübersicht.

I. Theoretischer Teil.

Seite

Theorien über die Struktur des Ligninmoleküls . . . . . 1—3

Der Baeyersche und der Sachse-Mohrsche Cyklohexanring . . . . . 4—6

Über Kondensationen von Cyklohexanol mit Phenol mittels Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure . . . . . 6—10

Die im Verlauf der Arbeiten dargestellten Körper . . . . . 11—16

Erklärung der Behinderung der Ringbildung zum Perhydro-9,10-benzo-phenanthren durch die Sachse-Mohrsche Theorie an Hand von Modellabbildungen . . . . . 16—20

II. Beschreibung der Versuche.

Kondensationen von p-Kresol und

I. o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Zinkchlorid . . . . . 20—22

II. Cyklohexyl-cyklohexen mit Schwefelsäure . . . . . 23—24

III. o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Phosphorpentoxyd . . . . . 24—25

IV. Cyklohexyl-cyklohexen mit Zinkchlorid . . . . . 25—26

Hydrierung, Oxydierung der erhaltenen Kondensationsprodukte und Ringschlußversuch zum Benzo-phenanthrenabkömmling.

Kondensationen von o-Kresol und

V. Cyklohexyl-cyklohexen mit Schwefelsäure . . . . . 26—30

VI. o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Zinkchlorid . . . . . 30—31

VII. Cyklohexyl-cyklohexen mit Zinkchlorid . . . . . 31—32

Hydrierung, Oxydierung der erhaltenen Kondensationsprodukte und Ringschlußversuch zum Benzophenanthrenabkömmling.

VIII. Kondensation von Cyklohexanol und p-Kresol mit Zinkchlorid und Hydrierung des Kondensationsproduktes . . . . . 32—33

Kondensation von 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol und p-Kresol mit Zinkchlorid, Hydrierung, Oxydierung des Kondensationsproduktes und Ringschlußversuch zum Benzo-phenanthrenabkömmling . . 33—35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534918_0092

I. Theoretischer Teil.

Über die chemische Zusammensetzung des Lignins und über den Zusammenhang zwischen Lignin und Kohle war man lange Zeit im unklaren. Gerade in den letzten Jahren war das Lignin immer wieder Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung, ohne daß es gelungen war, einen tieferen Einblick in die Struktur seines Moleküls zu erhalten.

Im allgemeinen wurde angenommen, daß ihm eine aromatische Struktur[1]) zukäme, und es war von vornherein eine Komplexität[2]) anzunehmen ähnlich wie bei den Proteinen, den Gerbstoffen und anderen hochmolekularen Gebilden.

Unzweifelhaft war, daß höhere Phenole[3]) an dem Aufbau der Ligninsubstanz beteiligt waren, und das Vorhandensein von Methoxylgruppen[4]) war nachgewiesen worden.

Vermutet wurden Acetyl-[5]), Keton-[6]) und Karboxyl[7])-Gruppen.

Im Gegensatz hierzu schließen andere auf eine rein aliphatische Natur des Lignins, so z. B. Willstätter und Kalb[8]) und ebenso Jonas[9]), dessen Ansicht über das Lignin noch insofern bemerkenswert ist, als er es in Übereinstimmung mit Marcussons[10]) Ansicht über das Humin als einen kondensierten Furankörper auffaßt.

Nach neueren Anschauungen ist das Lignin die Muttersubstanz der Kohle. Was aus der Cellulose bei dem Inkohlungsprozeß wurde, darüber gehen die Meinungen auseinander.

---

[1]) Cross u. Bevan, Journ. chem. Soc. 55, 213 (1889), Ber. 27, 1061 (1892); Klason, Ber. 53, 1864.

[2]) E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. 54, 1861 (1921); Schrauth, Ztschr. f. ang. Chem. 36, 149 (1923); Brennstoffchemie 4, 161 (1923); Willstätter und Kalb, Ber. 55, 2637 (1922).

[3]) Klason, Ber. 56, 302.

[4]) Zeisel, Monatsh. f. Chemie, 6, 989 (1885); Klason, Ber. 53, 1864 (1920).

[5]) Cross, Bevan u. Isaac, Journ. of the Soc. of chem. Ind. 1892, 31/12; Cross, Bevan u. Smith, Ber. 28, 1940 (1895); Klason, Ber. 53, 1864.

[6]) Klason, Ber. 56, 302.

[7]) Klason, Ber. 53, 1864.

[8]) Ber. 55, 2637.

[9]) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289 und 373 (1921).

[10]) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 437 (1921); 35, 165 (1922); 36, 42 (1923).

Fischer und Schrader[1]) nehmen an, daß die Cellulose hierbei nicht beteiligt sei, sondern von Bakterien aufgezehrt werde.

Die Bakterienzersetzung der Cellulose weist Keppeler[2]) unter eingehender Begründung zurück, und ebenso betont Erdmann[3]), daß gegen den Cellulosezerfall die oft völlig erhaltene Holztextur und das mikroskopisch nachweisbare Pseudozellengewebe sprechen.

Es lag daher nahe, eine Umwandlung der Cellulose in Lignin anzunehmen, und diese Meinung ist auch bereits vor den eben erwähnten Feststellungen geäußert und begründet worden, so z. B. von Kabsch und Sahs[4]) und ebenso Cross und Bevan[5]), die das Lignin aus intermolekularer Umwandlung, Polymerisation und Kondensation aus der Cellulose entstanden denken, somit also bereits Kohlehydrate als die ureigentlichen Bausteine des Lignins vermuteten.

Eine einleuchtende Theorie über die Entstehung des Lignins und die Struktur seines Moleküls wurde alsdann von Schrauth[6]) gegeben. Die Entstehung des Ligninmoleküls spielt sich danach etwa in folgender Weise ab.

Bei der möglichen Umwandlung der Glykose in das 5-Oxymethylfurfurol nimmt Schrauth einen Zwischenkörper an, der bereits die Sauerstoffbrücke zwischen dem α- und dem δ-Kohlenstoffatom besitzt, im übrigen aber unveränderte Glykosennatur hat. Durch Wasseraustritt unter drei solchen Molekülen, sowohl zwischen den β-Kohlenstoffatomen der drei Furanringe als auch zwischen den mit den α-Kohlenstoffatomen verbundenen Endgruppen, vollzieht sich, den Formelbildern 1 und 2 entsprechend, jeweils eine Kohlenstoffbindung, und es entsteht ein Körper von der Formel: $C_{18}H_{18}O_9$, der unter den reduzierenden Einflüssen des pflanzlichen Lebensprozessses in eine Perhydroverbindung: $C_{18}H_{18}O_6$ der Formel 3 übergeht, dem eigentlichen Grundmolekül des Lignins, welches selbst als ein Kondensationsprodukt dieser Molekülformel aufzufassen ist (s. Fig. 1—3).

Unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die nach dieser Strukturformel gebauten Moleküle des Lignins waren Körper zu erwarten von der Struktur der Perhydro-9, 10-benzophenanthrens, dessen Synthese dann von Schrauth und Görig[7]) durchgeführt wurde.

Die Übereinstimmung dieses synthetisch aufgebauten Körpers mit dem von Willstätter und Kalb[8]) bei der Reduktion des Lignins

---

[1]) Brennstoffchemie 3, 66 (1922).
[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 374 (1921).
[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 312 (1921).
[4]) Zeitschr. f. Farben und Textilchemie 3, 97 (1904).
[5]) Vgl. Schwalbe, „Die Chemie der Cellulose", 1911, S. 453.
[6]) Brennstoffchemie 4, 161 (1923); Ztschr. f. angew. Chem. 35, 617 (1922); 36, 149 (1923).
[7]) Ber. 56, 2024.
[8]) Ber. 55, 2637.

sowie auch der Glykose, Xylose und Cellulose mit Phosphor und Jodwasserstoff aufgefundenen Kohlenwasserstoff wurde von Schrauth[1]) an Hand zahlreicher chemischer und physikalischer Konstanten nachgewiesen, und die von Kalb und Schoeller[2]) beobachtete, für das Lignin charakteristische Fähigkeit, bei Gegenwart geringer Mengen Mineralsäure mit Phenol in Lösung zu gehen, von Schrauth[3]) auch als spezifische Eigenschaft des durch Seitenketten oder andere Ringgebilde weitgehend belasteten Tetrahydrobenzolringes festgestellt.

Im übrigen stimmt die von Schrauth aufgestellte Ligninformel in ihrer prozentualen Zusammensetzung[4]) so gut mit den bei der Analyse des Lignins gefundenen Zahlenwerten überein, daß auch hierin ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Schrauthschen Ligninformel zu sehen sein dürfte.

Der Hauptbaustein des Ligninmoleküls war damit gefunden, daß die Synthese des Perhydro-9,10-benzophenanthren gelungen war. Dieser Körper bildet das Skelett des Ligninmoleküls, und die nächste Aufgabe war nun, an dieses Skelett die noch fehlenden Teile anzubringen, um so die Synthese des ganzen Moleküls zu bewerkstelligen.

Die vorliegende Arbeit geht nun weiter in der von Schrauth und Görig eingeschlagenen Richtung der Synthese des Perhydro-9,10-benzophenanthren und verfolgt das Ziel, durch Anbringung geeigneter Seitenketten an die einzelnen Bausteine des Perhydro-9,10-benzophenanthren in dieses Molekül die zu der von Schrauth aufgestellten Ligninformel gehörigen Teile einzufügen.

Es wurde nach derselben Methode und nach demselben Aufbauschema gearbeitet, wie sie von Schrauth und Görig bereits mit Erfolg zur Anwendung gebracht worden sind. Es wurden also Cyklohexanole mit geeigneten Homologen des Phenols unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel kondensiert.

Das von Schrauth und Görig angewandte Aufbauschema ist aus den folgenden Zeichnungen ersichtlich (s. Fig. 4—7):

(4 ist das o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Phenol erhaltene Kondensationsprodukt. 5 ist das aus 4 durch Hydrierung entstandene Keton. 6 wurde aus dem Keton durch Wasserabspaltung erhalten und 7 dann durch Hydrierung von 6 dargestellt.)

Die Bausteine des Perhydro-9,10-benzophenanthrens sind Cyklohexanole, und bei Verwendung von Homologen desselben zum Aufbau policyklischer Gebilde ergaben sich von vornherein aus folgenden Gründen Bedenken.

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 36, 571 (1923).
[2]) Cellulose-Chemie 4, 37 (1923).
[3]) Ber. 57, 854.
[4]) Ztschr. f. angew. Chem. 36, 149 (1923).

Der letzte der von Baeyer[1]) über die Eigenart des Kohlenstoffatoms aufgestellten sieben Sätze lautet:

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109 Grad 28 Min. machen. Die Richtung dieser Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Das Molekül des Cyklohexans ist nun vorzustellen als ein Ring von 6 mit je 2 Wasserstoffatomen besetzten Tetraedern. Um dieses zu veranschaulichen und die aus verschiedenen Anschauungsweisen sich ergebenden verschiedenen Konfigurationen des Cyklohexans und vor allen Dingen die komplizierteren Strukturen der Körper mit mehreren Cyklohexanringen möglichst anschaulich und in der Perspektive mathematisch richtig zur Darstellung zu bringen, wurden Kohlenstoffatommodelle aus Pappe hergestellt, diese zu den gewünschten Hexamethylenringen zusammengefügt und diese Modelle photographiert. Die so erhaltenen Abbildungen der Molekülmodelle folgen in den Tafeln I bis VI.

Zur besseren Kennzeichnung der Tetraederschwerpunkte wurden nicht ganze Tetraeder verwendet, sondern dreiseitige Pyramiden mit einer Tetraederfläche als Basis und dem Tetraederschwerpunkt als Spitze. Die Richtung der Affinitäten wurde durch Holzstäbe, die in entsprechender Weise an diesen Pyramiden befestigt wurden, gekennzeichnet und die Länge der Stäbe so bemessen, daß die vier freien Enden derselben von der Pyramidenspitze (dem Tetraederschwerpunkt) gleiche Entfernung besitzen.

Die Verknüpfung der einzelnen Atommodelle untereinander erfolgte in der Weise, daß die zu verbindenden Holzstäbe in jedesmal gleicher Länge aneinander gelegt und mit Draht umwickelt wurden.

Baeyer berechnet, daß bei Annahme einer ebenen Anordnung der Tetraederschwerpunkte die Richtungen der die Verknüpfung der Tetraeder bewirkenden Affinitäten nicht geradlinig ineinander laufen, sondern eine Ablenkung von 5 Grad 16 Minuten erfahren, was eine dementsprechende Spannung zur Folge haben müßte.

Abbildung 1 zeigt den Baeyerschen Hexamethylenring. Die Pfeilspitzen zeigen auf die Schwerpunkte der Tetraeder. Es ist aus der Abbildung zu sehen, daß die Verbindungsstäbe zwischen den Tetraedern 2 und 3 und ebenso zwischen 5 und 6 nicht fest aneinander liegen, sondern sich in einem kleinen Winkel kreuzen. An dem Modell ist durch Aneinanderbiegen der Stäbe sofort die dabei auftretende Spannung wahrzunehmen.

---

[1]) Ber. 18, 2277.

Sachse[1]) und ebenso Mohr[2]) sind bei ihren Untersuchungen über das Cyklohexan von der Annahme einer nicht ebenen Anordnung der Tetraederschwerpunkte ausgegangen und haben festgestellt, daß dann zwei verschiedene Konfigurationen möglich sind, bei denen die Richtungen der die Verknüpfung der Tetraederecken bewirkenden Affinitäten gradlinig ineinander laufen, die also vollkommen spannungsfrei und stabil sein müßten.

Denkt man sich durch die sechs Tetraederschwerpunkte des Baeyerschen Hexamethylenringes eine Ebene gelegt, so erhält man die eine dieser Konfigurationen dadurch, daß man zwei para-Kohlenstoffatome des Sechsringes aus der gedachten Ebene in gleicher Richtung herausverlegt, und zwar in der Weise, daß man diese Tetraeder um die das Sechseck bildenden Kanten in erforderlicher Weise dreht, wie es Abbildung IIa und b zeigt. Die andere Konfiguration erhält man dadurch, daß man die beiden para-Kohlenstoffatome aus der gedachten Ebene nach verschiedener, einander entgegengesetzter Richtung herausverlegt, wie es Abbildung IIIa und b zeigt.

Wenn man ein H-Atom vom Kohlenstoffatom 1 oder 4 durch einen Substituenten ersetzt, erhält man von der ersten Konfiguration zwei Formen, je nachdem man die Tetraeder beide nach oben oder beide nach unten zu dreht, und ebenso erhält man in diesem Falle von der zweiten Konfiguration zwei Formen, je nachdem man das Tetraeder 1 nach oben und 4 nach unten oder 4 nach oben und 1 nach unten zu dreht.

Die Stellung des Substituenten ist in den Abbildungen durch weiße Kugeln angedeutet, und man sieht, daß die Lage des Substituenten zu den übrigen Tetraederschwerpunkten jeweils bei beiden Formen eine verschiedene ist.

Auf Grund dieser Feststellungen ziehen Sachse und Mohr die Folgerung, daß mindestens zwei Isomere des monosubstituierten Cyklohexans existieren müßten.

Wegen Nichtbeobachtung entsprechender Isomeren fand diese Theorie lange Zeit keine genügende Begründung, und nur vereinzelt wurde auf sie verwiesen, so durch die Arbeiten von Hückel[3]) und von Meerwein[4]), bis es Schrauth und Görig[5]) gelang, drei Isomere des Bicyklohexans festzustellen, für deren Existenz nur die Sachse-Mohrsche Anschauung eine Erklärung bieten konnte.

Weitere Beweise für diese Theorie erbrachte Böeseken[6]) durch die Darstellung der Azetonverbindung der cis- wie der trans-

[1]) Ber. 23, 1363.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 98, 315.
[3]) Nachr. K. Ges. Wiss., Göttingen 1923, 43.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 104, 161.
[5]) Ber. 56, 1900—06.
[6]) Ber. 56, 2411 (1923).

Form des Cykloheptan 1,2 diols, denn die Verknüpfung eines Siebenringes in 1,2-cis- wie in 1,2-trans-Stellung spricht dafür, daß der Siebenring ebensowenig wie der Sechsring einen ebenen Bau besitzt.

Neuerdings ist durch die Arbeit von Hückel[1]) einwandfrei erwiesen, daß es zwei Dekahydronaphtaline gibt, deren Isomerie auf der von Mohr[2]) vorausgesagten cis-trans-Isomerie beruhen muß.

Bei Annahme der Sachse-Mohrschen Theorie ergeben sich aber bei dem o-Bicyklohexyl-1-cyklohexanon-2, aus welchem von Schrauth und Görig durch Wasserabspaltung das Perhydro-9,10-benzophenanthren erhalten wurde, bereits viele Isomeriemöglichkeiten, so daß die glatte Bildung dieses Körpers eigentlich gegen diese Theorie zu sprechen scheint. Hierbei ist aber zu beachten, daß Mohr annimmt, daß die Isomeren des monosubstituierten Cyklohexans sich leicht ineinander umlagern können, da der bei einer Formänderung für einen Moment auftretende Widerstand als außerordentlich gering anzunehmen ist, höchstens so groß als die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die in der ebenen Anordnung der Atome herrschende Ringspannung zu bewirken.

Wie die Schrauth-Görigsche Synthese zeigt, scheint die Möglichkeit der Formänderung der einzelnen Isomeren ineinander bei den während der Synthese erhaltenen Zwischenkörpern bestehen geblieben zu sein, und vermutlich ist es der Symmetrie des aus gleichartigen Ringen zusammengesetzten Endproduktes, des Perhydro-9,10-benzophenanthren zu danken, daß der Ringschluß so glatt eintreten konnte.

Nach Einführung von Seitenketten aber war eine Bevorzugung der einen oder der anderen Form der möglichen Isomeren zu erwarten und darum zu befürchten, daß der Ringschluß zum Benzophenanthrenabkömmling infolge sterischer Behinderung nicht zustande kommen würde.

Wegen dieser Befürchtungen wurden als einfachste belastende Seitenketten Methylgruppen zur Anwendung gebracht unter vorläufigem Verzicht auf Einführung der Methoxylgruppe.

Im Laufe der Arbeiten stellte es sich heraus, daß auch die Art des Kondensationsmittels einen merkwürdigen Einfluß auf die Kondensation ausübte, und es wurde hierauf ebenfalls das Augenmerk gerichtet und verschiedene Kondensationsmittel auch bei gleichen Komponenten zur Anwendung gebracht, um den Unterschied der Wirkung derselben zu untersuchen.

Zum Aufbau eines mono-methylsubstituierten Perhydro-Benzophenanthrens wurde o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Kresol unter An-

---

[1]) Annalen Bd. 441 Heft 1 S. 11/12.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 98, 315.

wendung verschiedener Kondensationsmittel vereinigt, und zwar kamen zur Anwendung Chlorzink, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd.

Nach Liebmann[1]) kondensieren sich höhere aliphatische Alkohole mit Phenolen bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unter Wasseraustritt in der Weise, daß das Alkyl in den Benzolkern der Phenole in para-Stellung zu der Hydroxylgruppe eintritt, und nach Königs[2]) war bekannt, daß Phenole die Eigenschaft haben, sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure an Doppelbindungen unter Aufhebung derselben anzulagern.

Es ist zwar eine allgemein bekannte Tatsache, daß die Art des Kondensationsmittels auf bestimmte Reaktionen einen großen Einfluß ausübt. So läßt sich z. B. die Ausbeute bei der Baeyerschen Kondensation von o-nitro-Benzaldehyd mit Azeton zu o-Nitro-phenylmilchsäuremethylketon mittels Natriumhydroxyd um 25 % steigern, wenn man statt dessen alkalisch reagierende Salze, z. B. Natriumsulfit oder tertiäres Natriumphosphat verwendet[3]).

Es liegt aber doch hierin eine gewisse Methode in der Weise, daß bei Kondensationen derselben Art stärker oder schwächer wirkende Mittel zur Anwendung gebracht werden, sei es wasserentziehender, sei es saurer oder alkalischer Natur u. dgl.

Der Unterschied aber in der Wirkung der Kondensationsmittel bei den hier vorliegenden Reaktionen, deren Gleichartigkeit außer Zweifel stehen dürfte, ist höchst auffallend, und der Mechanismus des Kondensationsprozesses bleibt ungeklärt.

Es ist nun zunächst die Frage zu untersuchen, ob bei Anwendung verschiedener Kondensationsmittel auch verschiedene Kondensationsprodukte zu erwarten waren, und ob zu befürchten stand, daß bei den Arbeiten, die zwar nach demselben Schema, aber teilweise unter Verwendung anderer Kondensationsmittel als die von Schrauth und Görig angewandten, durchgeführt wurden, deshalb unter Umständen vielleicht die Reaktionen in anderer Richtung verlaufen könnten, als erwartet wurde.

So haben z. B. Schrauth und Görig[4]) bei der Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Phenol unter Verwendung von Phosphorpentoxyd ausschließlich Bindung an die ortho-Stellung des Phenols erhalten, während die Kondensation nach Königs mit Schwefelsäure nach dessen eigener Beobachtung und, wie auch aus vorliegenden Versuchen erhellt, vorzüglich nach der para-Stellung des Phenols lenkt.

---

[1]) Ber. 14, 1842, Ber. 15, 150; 1595; 1990.

[2]) Ber. 23, 3144, Ber. 24, 179; 3889, Ber. 25 (W. Königs u. Karl Mai) S. 2649.

[3]) D.R.P. 146 294 und Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 7, 274.

[4]) Ber. 56, 2026.

Es wurden nun Versuche gemacht, o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Kresol unter Verwendung von Phosphorpentoxyd zu kondensieren, wobei zu erwarten war, daß nach den Ergebnissen von Schrauth und Görig die richtende Wirkung des Kondensationsmittels in günstigster Weise unterstützt würde, da die para-Stellung der Phenolgruppe besetzt war. Diese Vermutung bestätigte sich aber nicht. Die Ausbeute von 5% blieb hinter der mit Chlorzink erhaltenen von 8% noch zurück. Die von Schrauth und Görig erzielte Ausbeute betrug 19%. Die Ursache für die schlechtere Ausbeute bei Verwendung von Kresol statt Phenol scheint die bei dieser Kondensation beobachtete starke Verharzung zu sein.

Es ist hieraus, wie auch von Schrauth und Quasebarth[1]) bereits auf Grund ähnlicher Beobachtungen hingewiesen wurde, der Schluß zu ziehen, daß die Seitenketten bei den Kondensationen zwischen Phenolen und Alkoholen der alizyklischen Reihe bzw. deren Hexenen eine gewisse Rolle spielen, und zwar in der Weise, daß die Seitenketten die Kondensation begünstigen, unter Umständen in derartig übertriebenem Maße, daß Verharzung eintritt und dadurch die Ausbeute verringert wird.

Im übrigen aber hat die Kupplung mittels Phosphorpentoxyd und die mittels Schwefelsäure oder Chlorzink, abgesehen von der lenkenden Wirkung auf das Phenol im allgemeinen keine Abweichungen unter den erhaltenen Kondensationsprodukten ergeben, die für die Durchführung des Reaktionsschemas, wie sie im folgenden geplant war, Anlaß zu Komplikationen hätten sein können.

So wurde nämlich aus Cyklohexen und Phenol nach Königs von Schrauth und Quasebarth[2]) dasselbe Kondensationsprodukt erhalten wie von Schrauth und Görig[3]) unter Verwendung von Phosphorpentoxyd.

Auch in den vorliegenden Versuchen stimmten die unter Anwendung verschiedener Kondensationsmittel erhaltenen Kondensationsprodukte überein.

Die Entstehung eines Kristallkörpers bei der Kondensation von Cyklohexyl-cyklohexen 1 und o-Kresol mittels Schwefelsäure und Eisessig, während aus o-Cyklohexyl-cyklohexanol und o-Kresol mittels Chlorzink ein nicht kristallisierbares, harziges Öl entstand, erklärt sich, wie weiter unten gezeigt wird, daraus, daß bei der Chlorzinkkondensation ein Gemisch von Stereoisomeren erhalten wurde, während die Kondensation mit Schwefelsäure-Eisessig die Bildung einer Form bevorzugt.

---

[1]) Ber. 57, 855.
[2]) Ber. 57, 855.
[3]) Ber. 56, 1904.

Allerdings wurde von Schrauth und Quasebarth[1]) bei der Kondensation von Cyklohexen mit Phenol bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure neben Cyklohexyl-phenol der Phenyl-cyklohexyläther beobachtet.

Auch hierbei wurde aber jedenfalls, wenn auch nur in geringerer Ausbeute, das normal zu erwartende Reaktionsprodukt gefunden.

Ätherbildung ist z. B. auch bei der Kondensation von aliphatischen Alkoholen mit Phenolen von Liebmann[2]) als Nebenreaktion beobachtet worden, und bekanntlich entstehen bei der Kondensation von Phenolen mit Methylalkohol Äther als Hauptprodukte.

Auch bei den vorliegenden Versuchen ist bei der Kondensation von p-Kresol mit Cyklohexanol mittels Chlorzink Ätherbildung beobachtet worden. Ätherbildung geht also, wenn auch in geringer Menge, immer bei Kondensationen dieser Art nebenher.

Der Siedepunkt der Äther liegt tiefer als der des normalen Kondensationsproduktes, und auf die Gegenwart solcher Äther mögen zum Teil auch die Siedeketten zurückzuführen sein, die beim Fraktionieren in den ersten Destillaten der Kondensationsprodukte beobachtet wurden.

Allem Anschein nach ist bei der Kondensation zum „Dreiring"-phenol die Neigung zur Ätherbildung bedeutend geringer als bei der Bildung von „Zweiringen", da der Teil des Vorlaufes, worin dieser Äther enthalten sein mußte, verhältnismäßig gering gefunden wurde.

Was die Wirkung der verschiedenen Kondensationsmittel bei der Kupplung von Cyklohexanolen mit Phenolen betrifft, kann lediglich gesagt werden, daß die Reaktion durch Anwendung eines anderen Kondensationsmittels unter Umständen einen überraschend günstigen Verlauf nimmt, ohne daß es möglich wäre, eine Ursache dafür anzugeben.

Auffallend war diese Tatsache z. B. bei der Kondensation von Cyklohexyl-cyklohexen 1 und o-Kresol, die unter Anwendung von Schwefelsäure-Eisessig ca. 60 % Ausbeute ergab, dagegen mit Chlorzink nur minimale Mengen.

Da bei der Kondensation von Alkoholen mit Phenolen Äther beobachtet wurden, liegt die Annahme nahe, daß die Kondensation überhaupt über die Ätherbildung erfolgt und die eigentlichen Kondensationsprodukte aus einer Umlagerung der Äther resultieren.

Nach Feststellungen von Goldschmidt[3]) ist aber intermediäre Ätherbildung bei der Kupplung von Alkoholen mit Phenolen nicht anzunehmen.

---

[1]) Ber. 57, 856.
[2]) Ber. 15, 152.
[3]) Ber. 15, 1068.

Liebmann[1]) macht die Annahme, daß das Zinkchlorid selbst bei der Reaktion an der Bildung von Zwischenprodukten beteiligt sei, und ebenso nimmt auch Königs[2]) als Zwischenprodukt bei der Kondensation mit Schwefelsäure Anlagerung der Schwefelsäure an das Hexen an.

Durch die Annahme, daß die Kondensationsmittel Zwischenkörper mit den Komponenten bilden, finden vielleicht die bei diesen Kondensationen beobachteten Unregelmäßigkeiten eine Erklärung.

In welcher Weise nun die den angewandten Kondensationsmitteln eigene wasserabspaltende Wirkung zum Ausdruck kommt, welchen Einfluß die OH-Gruppe des Alkohols auf die Kondensation ausübt, darüber sind die Beobachtungen widersprechend. Für die Art des entstehenden Reaktionsproduktes war es gleichgültig, ob von einem Alkohol oder von dessen Hexen ausgegangen wurde, doch war die Ausbeute bei Verwendung von $ZnCl_2$ bedeutend größer, wenn von dem Alkohol ausgegangen wurde. Bei Anwendung von Schwefelsäure dagegen wurde bei der Kupplung von o-Kresol mit Cyklohexyl-cyklohexen eine außergewöhnlich hohe Ausbeute (60 %) erhalten.

Wenn nun auch über den Reaktionsmechanismus keine Klarheit zu bekommen war, kann doch aus dem bezüglich dieser Kondensationen vorliegenden Material festgestellt werden, daß eine für das beabsichtigte Arbeitsschema wesentliche Verschiedenheit der Kondensationsprodukte bei Anwendung verschiedener Kondensationsmittel nicht beobachtet worden ist, und es war daher Berechtigung vorhanden zu der Annahme, daß der Reaktionsverlauf sich auch bei Verwendung anderer Kondensationsmittel in derselben Richtung vollziehen würde wie bei der von Schrauth und Görig[3]) ausgeführten Kondensation zum Perhydro-9,10-Benzophenanthren.

Aus der Bildung dieses Körpers ist ohne weiteres zu schließen, daß bei der Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Phenol bezw. seinen Homologen die Kupplung in der Weise geschieht, daß das ortho- oder para-Kohlenstoffatom des Phenols an das Kohlenstoffatom des Cyklohexanols tritt, an welchem die OH-Gruppe sitzt. Das bei der Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit p-Kresol mittels Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd bezw. das aus Cyklohexyl-cyklohexen-1 und p-Kresolmittels Schwefelsäure-Eisessig erhaltene Kondensationsprodukt konnte mithin angesprochen werden als:

2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol (s. Fig. 8).

---

[1]) Ber. 15, 1992.
[2]) Ber. 23, 3146.
[3]) Ber. 56, 2056.

Als Nebenprodukte bei der Einwirkung der Kondensationsmittel waren zu erwarten Selbstkondensationen des o-Cyklohexyl-cyklohexanols und die bereits erwähnte Ätherbildung mit Kresol.

Der Siedepunkt der ersteren, als aus 4 Ringen bestehend, mußte erheblich höher, der der letzteren tiefer liegen als der Siedepunkt des erwarteten Kondensationsproduktes, und dieses ließ sich nach mehrmaligem Destillieren mit einem allerdings nicht scharfen Siedepunkt herausfraktionieren.

Der unscharfe Siedepunkt ist nun aber hierbei durchaus kein Zeichen von etwa noch vorhandenen Verunreinigungen, sondern der Siedepunkt dieser harzartigen „Dreiring"phenole zeigt sich vor allen Dingen beim Destillieren von kleinen Mengen nicht in der scharfen Abgegrenztheit, wie es bei gewöhnlichen Flüssigkeiten der Fall ist. Bei zu langsamer Destillation geht der Siedepunkt um oft mehrere Grade tiefer herunter, als bei erfolgter Unterbrechung die ersten Anteile wieder überzugehen beginnen. Dies wurde selbst bei dem durch Umkristallisieren gereinigten 2-methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenol beobachtet, wo von Verunreinigungen nicht mehr die Rede sein konnte.

Einen großen Einfluß auf den Siedepunkt mögen in dieser Beziehung auch wohl die bei diesen Körpern zahlreich möglichen Stereoisomeren ausüben, doch bewirken geringe Schwankungen der Intensität des Brenners bereits Schwankungen des Siedepunktes. Es ist daher bei diesen Destillationen mit der größten Vorsicht zu verfahren und für möglichst konstante Temperatur des ganzen Destillationskolbens zu sorgen. Am zweckmäßigsten hierfür ist das Ölbad.

Das 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol zeigt nicht mehr die Eigenschaft der Phenole, in verdünnter NaOH in Lösung zu gehen, die bei den „Zweiring"phenolen noch vorhanden ist. Es ließ sich daher durch chemische Mittel nicht weiter reinigen. Spuren gingen noch in verd. NaOH in Lösung, denn beim Ansäuern trat eine milchige Trübung auf.

Die Liebermannsche Phenolreaktion mit KNO_2haltiger Schwefelsäure zeigte eine rotbraune Färbung.

Das 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol wurde dann mittels technischen Katalysators hydriert zum

2-ö-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol (s. Fig. 9).

Die Verbrennung ergab die richtigen Werte für den Alkohol. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

Sabatiers und Senderens[1]) sowie Skita und Ritter[2]) haben bei der Hydrierung von Phenoldampf mit Nickel als Katalysator Cyklohexanol mit 5—10% Cyklohexanon neben unverändertem

[1]) C. r. d. l'Acad. des sciences 137, 1025.
[2]) Ber. 44, 668.

Phenol und kleinen Mengen Cyklohexan, Tetrahydrobenzol und Benzol in einem Gleichgewichtsverhältnis erhalten.

Ipatiew[1]) hat Phenol bei Gegenwart von Ni_2O_3 unter hohem Druck hydriert und ebenfalls Cyklohexanol erhalten. Nebenprodukte wurden nicht erwähnt.

Schrauth, Wege und Danner[2]) haben ebenfalls die Druckhydrierung des Phenols nach Schröter[3]) unter gemäßigten Bedingungen angewandt und haben hierbei 9—14% Cyklohexanon als Nebenprodukt erhalten. Es entstehen dabei, wie dort gezeigt wird, auch noch höher molekulare Kondensationsprodukte des Cyklohexanons, doch sind solche im Verlauf vorliegender Versuche nicht beobachtet worden, und es haben sich bei der Aufarbeitung des hydrierten Produktes auch keinerlei Störungen gezeigt, die auf die Gegenwart unregelmäßiger Kondensationsprodukte hingewiesen hätten.

Das einzige Mittel zur Feststellung, daß ein Alkohol vorlag, war die Verbrennung, da, wie bereits Schrauth, Wege und Danner[4]), und an anderer Stelle Schrauth und Görig[5]) beobachteten, die alicyklischen „Dreiring"ketone nicht mehr die charakteristischen Ketonreaktionen geben.

Ob in dem vorliegenden Produkte noch einige Prozente Keton enthalten sind, läßt sich nicht feststellen, da die Verbrennungswerte bei geringem Ketongehalt noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

In einem Falle, nämlich bei der Hydrierung von 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenol bildeten sich kleine Mengen eines kristallisierten Ketons, welches sich von dem Alkohol dadurch trennen ließ. Von welchen Faktoren die Bildung des Ketons abhängig ist, war nicht festzustellen, und die Ausbeute an Keton war unter den gleichen äußeren Bedingungen ganz verschieden, so daß nur die Annahme übrig bleibt, daß die Bildung des Ketons abhängig ist von der Beschaffenheit des Katalysators.

Bemerkenswert ist hierbei, daß von Schrauth und Görig[6]) bei der Hydrierung des o-Bicyklohexyl-o-phenol in fast quantitativer Ausbeute Keton und nicht der zu erwartende Alkohol erhalten wurde.

Beim Hydrieren des mittels Schwefelsäure kondensierten Körpers machte sich eine Störung insofern bemerkbar, daß erst mehrfaches Hydrieren unter Anwendung stets neuen Katalysators zum Ziele führte. Das ist auf eine Vergiftung des Katalysators durch Schwefel zurück-

---

[1]) Ber. 40, 1286.
[2]) Ber. 56, 260.
[3]) Ann. 426, 1.
[4]) Ber. 56, 260.
[5]) Ber. 56, 2026.
[6]) Ber. 56, 2026.

zuführen, der aus noch vorhandenen Spuren Schwefelsäure bei der Reduktion entstanden sein dürfte.

Aus dem 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol wurde durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink der ungesättigte Kohlenwasserstoff dargestellt:

1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder-6 (s. Fig. 10).

Durch Hydrierung dieses Körpers wurde der gesättigte Kohlenwasserstoff erhalten:

1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexan (s. Fig. 11).

Dieser Körper ist ein „Dreiring"hexan und besitzt nicht die Struktur des Benzophenanthrens, da die Wasserabspaltung nicht zwischen den gegenüberliegenden Ringen zum Ringschluß, sondern an dem mit der OH-Gruppe besetzten Ring selbst, unter Bildung des Hexens, erfolgt ist.

Dieses „Dreiring"hexan sollte als Vergleichskörper dienen zu dem erwarteten Phenanthrenabkömmling und unterscheidet sich von diesem nur in der prozentualen Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen, was sich aber noch deutlich in den Verbrennungswerten zu erkennen gibt.

Zwecks Darstellung des Ketons aus dem 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol wurde in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydiert. Nach zweimaliger Oxydation entstand das

2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanon (s. Fig. 12).

Eine nicht vollständige Oxydation zeigte sich dadurch an, daß beim Erhitzen mit Zinkchlorid noch 1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexen gebildet wurde.

Nun wurde das erhaltene Keton mit Zinkchlorid behandelt, um aus der Ketongruppe und der Methylengruppe des gegenüberliegenden Ringes Wasser abzuspalten zwecks Ringschlusses zum Perhydro-9-10-benzophenanthrenabkömmling.

Der Ringschluß erfolgte nicht, sondern es trat eine starke Verharzung ein.

Dieses Reaktionsschema wurde in zwei Reihen durchgeführt bei gleichen Ausgangssubstanzen, o-Cyklohexyl-cyklohexanol und p-Kresol, aber unter Anwendung einmal von Zinkchlorid und einmal von Phosphorpentoxyd, und eine Reihe wurde durchgeführt unter Anwendung von Schwefelsäure-Eisessig, wobei statt o-Cyklohexyl-cyklohexanol dessen Hexen mit p-Kresol kondensiert wurde.

Ringschluß wurde in keinem Falle erhalten.

Unter Verfolg desselben Reaktionsschemas wurden dann o-Kresol und o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Zinkchlorid und dann o-Kresol

und Cyklohexyl-cyklohexen-1 mittels Schwefelsäure-Eisessig und auch mittels Zinkchlorid kondensiert. Es entstand in allen Fällen das

2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-Phenol (s. Fig. 13).

Das durch die Kondensation mittels Schwefelsäure-Eisessig erhaltene Produkt war kristallinisch. Vermutlich hat die Kupplung hier in der para-Stellung zur Hydroxylgruppe des Phenols stattgefunden, was beim o-Kresol zu erwarten war und wofür auch die starke Kristallisationskraft und der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt sprechen.

Das durch Zinkchlorid erhaltene Produkt war selbst beim Impfen mit dem mittels Schwefelsäure-Eisessig erhaltenen Kristallkörper nicht zum Kristallisieren zu bringen, doch ergaben beide Produkte nach ihrer Hydrierung, Überführung in das Hexen und nochmaligen Hydrierung Kohlenwasserstoffe, die vollkommen übereinstimmen, so daß anzunehmen ist, daß in dem Kondensationsprodukt aus Zinkchlorid ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt, während bei Verwendung von Schwefelsäure die Bildung einer Form bevorzugt wird. Die Zahl der möglichen Stereoisomeren ist zweifellos bei den „Dreiring"phenolen und Alkoholen größer als bei den Hexanen von der gleichen Ringzahl.

Im Verlauf der Arbeiten in dieser Reihe wurden folgende Körper dargestellt: Durch Hydrierung des 2-Methyl-4-o-bicykloheyl-1-phenols das

2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1cyklohexanol (s. Fig. 14).

Durch Oxydierung mit CrO_3 wurde hieraus das Keton

2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanon erhalten.

Aus dem Alkohol wurde durch Wasserabspaltung erhalten das:

1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexen 5 oder 6 (s. Fig. 15).

Durch Hydrierung desselben entstand das

1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexan (s. Fig. 16).

Aus dem Hydrierungsprodukt des nach der Königschen Methode dargestellten 2-Methyl-3-o-bicyklohexyl-1-phenols ließ sich ein Keton kristallinisch abscheiden, während die Oxydation des Alkohols mittels Chromsäure zu einem Keton führte, das selbst nach Impfen mit dem kristallinisch erhaltenen Produkt nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Es ist hier ebenfalls anzunehmen, daß die Kristallisation infolge Vorhandenseins mehrerer Raumisomeren verhindert wurde.

Daß in dem aus dem 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanol entstandenen Keton keine Brückenbildung zum gegenüberliegenden Ring bewirkt werden konnte, ist bei der Stellung der Ketongruppe selbstverständlich.

Hierauf wurde versucht, ein zweifach methylsubstituiertes Perhydro-9-10-benzophenanthren darzustellen, und zu diesem Zwecke zu-

nächst Cyklohexanol und p-Kresol mittels Zinkchlorid kondensiert, wobei in der Hauptfraktion neben dem Kondensationsprodukt ein Körper gefunden wurde, der sich in verdünnter NaOH nicht löste, also kein „Zweiring"phenol sein konnte. Allem Anschein nach liegt ein Phenoläther vor, der sich aber nicht rein abscheiden ließ und trotz mehrmaligen Auswaschens und Kochens mit verdünnter NaOH immer noch geringe Mengen von Kresol und auch von dem Kondensationsprodukt festhielt: Dies letztere, in weit überwiegender Menge entstehend, ist das gewünschte

2-Cyklohexyl-4-methyl-1-phenol (s. Fig. 17).

Durch Hydrierung dieses Körpers entstand das

2-Cyklohexyl-4-methyl-1cyklohexanol (s. Fig. 18).

Hieraus wurde durch erneute Kondensation mit p-Kresol mittels Zinkchlorid erhalten das

1-[2'-Cyklohexyl-4'methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-phenol (s. Fig. 19).

Aus dem Kondensationsgemisch wurde das dabei entstandene „Zweiring"hexen isoliert, das

1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder 6 (s. Fig. 20).

Durch Hydrierung desselben wurde erhalten das

1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexan (s. Fig. 21).

Nun wurde das zweifach methylsubstituierte „Dreiring"phenol hydriert und erhalten das

1-[2'-Cyklohexyl-4'-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-cyklohexanol (s. Fig. 22).

Dieser Körper wurde mittels Chromsäure in Eisessig oxydiert zum:

1-[2'-Cyklohexyl-4'-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-cyklohexanon (s. Fig. 23).

Hierauf wurde ebenfalls versucht, durch Wasserabspaltung aus der Ketongruppe und der gegenüberliegenden Methylengruppe des anderen Ringes den Ring zum dimethylierten Perhydro-9-10-benzophenanthren zu bilden, was aber wiederum nicht gelang.

Es war also selbst in den Fällen, wo nach dem Beispiel von Schrauth und Görig Ringschluß zu erwarten gewesen wäre, ein solcher nicht erhalten worden.

Der Einfluß des Kondensationsmittels konnte diese Störung, wie oben gezeigt, nicht verursacht haben. Allein die eingangs entwickelte Theorie von Sachse und Mohr könnte hierfür eine Erklärung geben.

Um nun diese Erklärungsweise auf ihre Stichhaltigkeit hin zu untersuchen, wurde aus den bereits beschriebenen Kohlenstoffatommodellen nach der von Sachse und Mohr vertretenen Anschauung der spannungsfreien, nicht ebenen Anordnung der Tetraederschwerpunkte im Cyklohexanring ein Molekül von der Struktur des Perhydro-9-10-benzophenanthrens im Modell aufgebaut.

Es zeigte sich dabei, daß bei diesem Molekül Isomere möglich sind, die ganz erhebliche Abweichungen in ihrem Aussehen aufweisen.

Zur anschaulicheren Ausdrucksweise wird im folgenden die Konfiguration des Cyklohexans nach Sachse und Mohr, die auf Abbildung IIa dargestellt ist, unter Anspielung auf die Lage der Tetraederschwerpunkte zueinander, als die Kahnform, und desgleichen die Konfiguration, die auf Abbildung IIIa dargestellt ist, als die Fragezeichenform des Cyklohexans bezeichnet, und es werden die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome 2, 3, 5 und 6 als in einer Ebene liegend und 1 und 4 als außerhalb dieser Ebene liegend angenommen.

In den Abbildungen IVa, b und c sind einige besonders unterschiedliche Formen des Perhydro-9-10-benzophenanthrenmoleküls wiedergegeben.

Die Abbildung IVa zeigt eine Form dieses Körpers, die möglichst eben angeordnete Kohlenstoffatome besitzt. Die Schwerpunkte der mit weißen Kugeln versehenen Tetraeder liegen alle in einer Ebene, und die Schwerpunkte der übrigen Tetraeder liegen außerhalb dieser Ebene, aber ebenfalls untereinander in einer Ebene. Die Atome des mittleren Hexamethylenringes sind von 1 bis 6 mit roten Ziffern bezeichnet. Die Atome 1 und 2 gehören zugleich dem mit I bezeichneten, 3 und 4 zugleich dem mit II bezeichneten und 5 und 6 dem mit III bezeichneten Ringe an.

Abbildung IVb zeigt ein Isomeres dieses Körpers, das dadurch zustande kommt, daß Ring I bezw. II durch Inanspruchnahme der in der Abbildung IVa nach oben gerichteten Affinitäten des Tetraeders 1 bezw. 3 gebildet wird. Ring I und II erscheinen dadurch hochgestellt.

Abbildung IVc zeigt in gleicher Weise alle drei Ringe I, II und III hochgestellt. Oben und unten sind je zwei para-Kohlenstoffatome der hochgestellten Ringe mit weißen Kugeln versehen.

So mannigfach nun infolge der nicht ebenen Anordnung der Tetraederschwerpunkte die Isomeriemöglichkeiten des Perhydrobenzophenanthrens sind, liegt hierin doch noch kein greifbarer Grund, der bei Belastung eines Ringes mit einer Seitenkette die Behinderung zum Ringschluß erklärlich machen könnte.

Der mittlere Ring des Perhydro-9-10-benzophenanthrens liegt nun gegen jeden einzelnen der drei äußeren Ringe so, daß er, mit

jedem der Nachbarringe allein betrachtet, die Struktur des Dekalins zeigt.

Es soll nun untersucht werden, ob je zwei ortho-Kohlenstoffatome des mittleren Ringes in jedem Falle in gleicher Weise zur dekalinartigen Bindung eines benachbarten Ringes Verwendung finden können, oder mit anderen Worten, ob die Kahn- und die Fragezeichenform nebeneinander unter allen Umständen in der Dekalinstruktur auftreten können.

Abbildung Va zeigt zwei zum Dekalin gebundene Hexamethylenringe I und II, bei denen die Kohlenstoffatome 4 und 5 des Ringes I beiden Ringen gemeinsam sind. Beide Ringe haben Kahnform.

Abbildung Vb zeigt dieselben Ringe. Das Kohlenstoffatom 4 des Ringes II ist in dieser Abbildung nach oben geklappt, so daß der Ring I Kahnform und Ring II Fragezeichenform zeigt.

Abbildung Vc zeigt dieselben Ringe, und hier ist auch noch Kohlenstoffatom 1 des Ringes I herumgeklappt, so daß sowohl Ring I als auch Ring II Fragezeichenform zeigt.

Abbildung Vd zeigt zwei zum Dekalin gebundene Ringe I und II, bei denen die Kohlenstoffatome 5 und 6 des Ringes I beiden Ringen gemeinsam sind. Beide Ringe haben Kahnform.

Abbildung Ve, die nicht aus Vd durch Umklappen entstanden ist, zeigt die Ringbildung an denselben Kohlenstoffatomen, jedoch haben beide Ringe Fragezeichenform. Diese Form ist die gleiche wie die auf Abbildung Vc dargestellte, nur in anderer Perspektive.

Es lassen sich nun aber bei der Anordnung der Ringe, wie sie die beiden letzten Abbildungen zeigen, nicht immer spannungsfrei Kahnform neben Fragezeichenform stellen, wie aus den Abbildungen Vf und Vg ersichtlich ist, denn bei Umwandlung eines der Ringe in die andere Form durch Herumklappen eines in α-Stellung befindlichen Kohlenstoffatoms laufen zwei Affinitätsrichtungen nicht mehr gradlinig ineinander, sondern kreuzen sich. Diese Affinitätsrichtungen sind in den Abbildungen mit weißen Kugeln versehen.

Daß in diesen Fällen die Kahn- und Fragezeichenform nebeneinander nicht auftreten können, beruht auf einem grundlegenden Unterschied der beiden Formen, der daraus zu erkennen ist, daß die Kahnform eine zweizählige, die Fragezeichenform dagegen eine dreizählige Symmetrieachse besitzt, da in der Kahnform (Abb. IIa und b) je zwei entsprechende Affinitätsrichtungen der Kohlenstoffatome 2 und 3 bezw. 5 und 6 keine Divergenz zeigen, also in derselben Ebene verlaufen, während es bei der Fragezeichenform (Abb. IIIa und b) an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen nicht zwei in einer Ebene verlaufende Affinitätsrichtungen gibt. Es besitzen hier alle Affinitätsrichtungen benachbarter Kohlenstoffatome gegeneinander die gleiche Divergenz. Es ist hieraus ohne weiteres klar, daß sich die

Kohlenstoffatome 2 und 3 bezw. 5 und 6 der Kahnform, weil eben die Affinitätsrichtungen derselben paarweise in einer Ebene verlaufen, niemals zu einer Fragezeichenform ergänzen lassen können. Die Kohlenstoffatome 2 und 3 bezw. 5 und 6 der Kahnform können also niemals als gemeinsame Kohlenstoffatome der beiden Cyklohexanringe des Dekalins erscheinen, wenn beide Ringe nicht die gleiche Form, d. h. Kahnform besitzen.

Die Form der Abbildung 5d ist die von Mohr[1]) angegebene spannungsfreie cis-Form des Dekalins und die Form der Abbildung Ve die der spannungsfreien trans-Form. Eine Umwandlung der cis- in die trans-Form ist nicht möglich. Auf Grund dieser Anschauung hat Hückel[2]) den Beweis erbracht, daß die beiden isomeren β-Dekalole auf der cis- und trans-Isomerie des dem Dekalol zugrunde liegenden Dekalins beruhen, denn bei der Oxydation des cis-Dekalols entstanden cis-Cyklohexan-1,2-diessigsäure und cis-Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäure, während die Oxydation des trans-Dekalols die entsprechenden trans-Säuren ergab.

Bemerkenswert ist es, daß es cis-Formen des Dekalins gibt, bei denen die Divergenz der Affinitätsrichtungen, die zur Bildung des Nachbarringes dienen, gleich groß ist, wie die Divergenz der entsprechenden Affinitätsrichtungen beim trans-Dekalin. Wenn aber der Nachbarring aufgespalten wird, ist die cis- und trans-Stellung dieser Affinitätsrichtungen bei geeigneter Umwandlung der Ringform am Modell deutlich zu unterscheiden, indem nämlich dann die Divergenz der in trans-Stellung stehenden Affinitätsrichtungen auf das Doppelte steigt, während die Divergenz der in cis-Stellung stehenden Affinitätsrichtungen gleich Null wird. Mohr weist darauf hin, indem er sagt, daß zur Erkennung, ob eine cis- oder trans-Form vorliegt, man sich den einen Ring in die ebene schwach gespannte Stellung gebracht denken soll und dann sofort zu erkennen ist, ob cis- oder trans-Form vorliegt.

Zusammenfassend ist nun auf Grund obiger Betrachtungen festzustellen, daß wenn schon im Dekalin Kahn- und Fragezeichenform nur bedingt nebeneinander stehen können, die nebeneinander spannungsfrei möglichen Formen der einzelnen Ringe bei einem „Vier"-Ring noch größere Einschränkungen erfahren werden.

Da aber bei den vorliegenden Versuchen das Benzophenanthren entstehen soll, indem zunächst der Mittelring gebildet wird durch Entstehung einer Doppelbindung zwischen zwei äußeren Ringen, so muß es dahingestellt bleiben, ob auf Grund obiger Feststellungen bei Behinderung der Umwandlungsfähigkeit der Kahn- in die Fragezeichen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 98, 321 (1918).
[2]) Ann. Bd. 441 H. 1 Seite 11/12.

form und umgekehrt eine Bildung des Benzophenanthrens unmöglich wird, zumal der mittlere Ring erst gebildet wird durch Zusammenschluß der äußeren Ringe.

Daß aber die Umwandlungsfähigkeit der beiden Formen ineinander bedingend ist für das Zustandekommen des Benzophenanthrens, geht aus der Abbildung VIa hervor, die eines der möglichen Isomeren des aus der Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol mit Phenol entstehenden Körpers darstellt. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß durch bloße Drehung der einzelnen Ringe um die die Verknüpfung der Ringe bewirkenden Affinitätsrichtungen als Achsen ein Ringschluß zum Benzophenanthren nicht möglich ist.

Das Benzophenanthren kann aus diesen Isomeren aber dadurch entstehen, daß bei Umwandlung des Ringes II in die Kahnform durch Herumklappen des Kohlenstoffatoms 1 der an diesem Atom gebundene Ring III nach vorn gebracht wird und nun Ring III durch Drehung der Verbindungsaffinität zu Ring II um die eigene Achse so herumgelegt wird, daß das Kohlenstoffatom 4′ des Ringes III nach der entgegengesetzten Seite zu liegen kommt. Jetzt wird durch Hochklappen von 4′ der Ring III ebenfalls in die Kahnform verwandelt, und nun kann mit der durch den weißen Streifen kenntlich gemachten Affinitätsrichtung des Kohlenstoffatoms 3′ die Bindung zwischen Ring I und Ring III vollzogen werden. Abbildung VIb zeigt das auf diese Weise aus VIa dargestellte Benzophenanthren.

Auf Grund dieser Betrachtungen kann man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, daß bei Behinderung der Umwandlungsfähigkeit der Kahnform in die Fragezeichenform und umgekehrt, mit der ohne Zweifel bei der Einführung eines Substituenten zu rechnen sein wird, weitgehende Störungen bei dem Zustandekommen der Ringbildung zum Benzophenanthren auftreten können, und dies dürfte auch der Grund sein, daß es bei den in dieser Richtung unternommenen Versuchen nicht gelingen konnte, zu einem methylsubstituierten Perhydro-9-10-benzophenanthren zu gelangen.

Der Unterschied aber zwischen den vorliegenden Resultaten und der von Schrauth und Görig nach derselben Methode mit Erfolg durchgeführten Synthese des Perhydro-9-10-benzophenanthrens läßt sich bei Annahme einer ebenen Anordnung der Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht erklären, und so kann die Unmöglichkeit, in den vorliegenden Versuchen infolge des Einflusses der Seitenketten bei der Kondensation von Cyklohexanolen mit Kresolen zum Perhydro-9-10-benzophenanthrenabkömmling zu gelangen, als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von Sachse und Mohr vertretenen Anschauung einer nicht ebenen, spannungsfreien Anordnung der Kohlenstoffatome im Cyklohexan angesehen werden.

II. Beschreibung der Versuche.

I.

A. Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol und p-Kresol mit Zinkchlorid.

364 g Cyklohexyl-cyklohexanol vom Siedep. 750 mm 274°—276° wurden mit 216 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und 272 g $ZnCl_2$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Sandbade erhitzt. Bei 180° setzte sichtbare Reaktion ein, die ungefähr eine halbe Stunde anhielt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur bis auf 195° gesteigert und 5 Min. hierbei gehalten. Nach dem Erkalten wurde vom $Zn\,Cl_2$ dekantiert und zur weiteren Reinigung mit verdünnter HCl und dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Vorlauf: 360 g bei 7 mm bis 210°, bestehend aus Cyklohexyl-cyklohexen und unverändertem p-Kresol. Hauptfraktion: 78 g bei 7 mm von 210°—240°; Rückstand: 75 g harzartiges, dunkel gefärbtes Produkt.

Nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum wurde das Kondensationsprodukt 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol aus der Hauptfraktion isoliert. Siedep. 12 mm 217°—222°. Ausbeute 48 g (8 % der Theorie).

Die Liebermannsche Reaktion gab eine rotbraune Färbung. Es ist nur spurenweise löslich in verdünnten Alkalien, beim Ansäuern gab die Lösung eine leichte Trübung, woraus zu erkennen war, daß überhaupt etwas in Lösung gegangen war.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzin, Benzol, Tetralin, Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln. Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

Es ist ein zäher, harzartiger Körper mit einem Stich ins Gelbe, in der Kälte glashart und spröde. Eine Probe in alkoholischer Lösung entfärbte Permanganat sofort.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1871 g Substanz.

Gef.: 0,5733 CO_2 Entspr.: 83,59 % C
0,1719 H_2O 10,28 % H

Berechnet für: $C_{19}H_{28}O$
83,76 % C
10,36 % H

Angewandt: 0,1614 g Substanz.

Gef.: 0,4947 CO_2 Entspr.: 83,62 % C
0,1493 H_2O 10,35 % H

B. Hydrierung des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenols.

40 g des „Dreiring"phenols wurden in 120 g Hexahydrotoluol gelöst und im Autoklaven mit technischem Nickelkatalysator bei 25—30

Atmosphären Druck unter mechanischem Rühren 5 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt. Die Temperatur wurde bei 220° gehalten. Nach dem Erkalten wurde vom Katalysator abfiltriert und an Hand der Permanganatprobe festgestellt, daß die Hydrierung beendet war. Das Hexahydrotoluol wurde abdestilliert und im Vakuum das Hydrierungsprodukt überdestilliert. In fast quantitativer Ausbeute wurde erhalten das

2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol

vom Siedep. 12 mm 210°—213°.

Es ist ein stark lichtbrechender, farbloser, klarer Körper, leicht löslich in Alkohol, Benzin, Benzol, Hexahydrotuluol usw. Es ist ein harzartiges Produkt, in der Kälte glashart und spröde, beim Erwärmen wird es zähe und klebrig und bei ca. 70° leichtflüssig. Eine Probe in alkoholischer Lösung entfärbte Permanganat nicht.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1659 g Substanz.

Gef.: 0,4979 CO_2 Entspr.: 81,88% C
0,1831 H_2O 12,33% H

Angewandt: 0,1746 g Substanz.

Gef.: 0,5233 CO_2 Entspr.: 81,76% C
0,2433 H_2O 12,39% H

Berechnet für: $C_{19}H_{34}O$
81,93% C
12,31% H

B 1. Wasserabspaltung aus dem 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol.

8 g des Alkohols wurden in 8 g Dekalin gelöst und 3 g feingepulvertes $ZnCl_2$ zugegeben. Am Rückflußkühler wurde bis zum Sieden erhitzt. Es trat eine Wasserabspaltung ein, die deutlich zu erkennen war an der plötzlich eintretenden Trübung des Reaktionsgemisches und dem knatternden Geräusch des vom Kühler zurücktropfenden Wassers. Es wurde eine Stunde gekocht und nach dem Erkalten vom $ZnCl_2$ dekantiert. Nachdem mit verdünntem HCl und dann mit Wasser gut ausgewaschen worden war, wurde über Chlorcalcium getrocknet, das Dekalin abdestilliert und zur völligen Entfernung noch vorhandenen Ketons oder Alkohols über Na im Vakuum destilliert. Mit 70% Ausbeute wurde erhalten das

1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder 6

vom Siedep. 13 mm 187°—190° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9526.

Der Körper ist farblos, klar, leicht fluoreszierend, noch dickflüssig, aber lange nicht mehr so harzartig wie das „Dreiring"phenol oder der Alkohol, aus welchem er entstanden ist

Er ist in Alkohol schwer, in Benzin leicht löslich. Von nitrosehaltiger Schwefelsäure wurde er zersetzt; eine Probe, damit versetzt, wurde dunkelbraun gefärbt.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1808 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5789 g CO_2	Entspr.: 87,35% C	$C_{19}H_{32}$
0,2008 H_2O	12,49% H	87,61% C
		12,39% H

B 2. Hydrierung des 1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexens-5 oder 6.

6 g des eben beschriebenen Hexens wurden in 120 g Hexahydrotoluol gelöst und mit technischem Katalysator im Autoklaven unter Rühren bei 25—30 Atm. Druck 5 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt. Die Temperatur wurde bei ca. 220° gehalten. Nach dem Erkalten wurde vom Katalysator abfiltriert, das Hexahydrotuluol abdestilliert und das erhaltene Produkt zur Entfernung noch ungesättigten Körpers mit KNO_2haltiger Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis keine stärkere Braunfärbung mehr auftrat. Es wurden erhalten 4 g

1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexan

vom Siedep. 12 mm 187°—188° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9483.

Es ist ein Körper von gleichem Aussehen wie das Hexen, aus welchem er entstanden ist, und von diesem zu unterscheiden durch seine Beständigkeit gegen KNO_2 haltige Schwelfelsäure.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2325 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,7406 CO_2	Entspr.: 86,90% C	$C_{19}H_{34}$
0,2739 H_2O	13,18% H	86,92% C
		13,07% H.

C. Oxydierung des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanols zum Keton.

40 g des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanols wurden in 40 g Eisessig gelöst, und unter Rühren eine Lösung von 11 g CrO_3 in 45 g Eisessig innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Eine Stunde wurde nachgerührt, dann mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit verdünnter Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug 70%, doch mußte die Oxydation nochmals wiederholt werden, da beim Erhitzen des erhaltenen Produktes mit $ZnCl_2$ noch 1-o-Bicyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder 6 gebildet wurde.

Bei der zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Oxydation betrug die Ausbeute 90%, so daß 25 g 2-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanon erhalten wurden vom Siedep. 11 mm 201°—203° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9795. Es ist etwas weniger dick flüssig als der Alkohol

leicht gelblich gefärbt und leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Benzol, Benzin, Alkohol und Hexahydrotoluol.

Ein Semicarbazon war nicht darstellbar.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1918 g Substanz.

Gef.: 0,5805 CO_2 Entspr.: 82,57% C
0,2010 H_2O 11,72% H

Angewandt: 0,2121 g Substanz.

Gef.: 0,6414 g CO_2 Entspr.: 82,50% C
0,2227 H_2O 11,75% H

Berechnet für:
$C_{19}H_{32}O$
82,53% C
11,68% H

D. Ringschlußversuch zum Benzophenanthren.

10 g des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanon wurden in 10 g Dekalin gelöst und 4 g $ZnCl_2$ fein gepulvert zugegeben. Es wurde am Rückflußkühler zum Sieden des Dekalins erhitzt und eine Stunde lang weiter gekocht. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun. Wasserabspaltung wurde nicht beobachtet. Es trat teilweise Verharzung ein. Durch Siedepunkt und Löslichkeit in Alkohol wurde, was nicht verharzt war, als unverändertes Keton identifiziert.

Der Ringschluß durch Wasserabspaltung zwischen der Ketongruppe und der Methylengruppe des gegenüberliegenden Ringes zum Benzophenanthren war nicht gebildet worden.

II.

A. Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexen-1 und p-Kresol mittels Schwefelsäure-Eisessig.

100 g Cyklohexyl-cyklohexen-1, das durch Wasserabspaltung mittels $ZnCl_2$ aus dem o-Cyklohexyl-cyklohexanol gewonnen worden war, wurden mit 65 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und langsam portionsweise eine Mischung von 100 ccm H_2SO_4 mit 100 ccm Eisessig zugegeben.

Es wurde 3 Stunden geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde mit Wasser versetzt und die oben schwimmende ölige Schicht mittels Scheidetrichter abgehoben, dann mit Äther aufgenommen, mit verdünntem Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Bevor die Destillation der Hauptfraktion begann, setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein, vermutlich eine Zersetzung der bei der Kondensation gebildeten Schwefelsäureester. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden 25 g eines gelbgefärbten Kondensationsproduktes aufgefangen bei 12 mm Druck zwischen 210°—255°.

Dieser Versuch wurde wiederholt, indem das Reaktionsgemisch einmal 2 Stunden auf 40° und bei einem zweiten Versuch auf 70° erwärmt wurde.

Beim Destillieren im Vakuum trat wiederum zuerst Gasentwicklung auf, und es wurden ebenfalls Fraktionen bei 12 mm Druck zwischen 210°—250° aufgefangen.

Im Rückstande waren 25 bezw. 37 g Harz.

Aus den vereinigten Fraktionen von fünf Ansätzen, die zwischen 210°—250° bei 12 mm übergegangen waren, wurde eine Fraktion mit dem Siedep. 12 mm 218°—224° herausdestilliert. Ausbeute 46 g.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2017 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,6184 CO_2	Entspr.: 83,64% C	$C_{19}H_{28}O$
0,1887 H_2O	10,47% H	83,76% C
		10,36% H

Es ist anzunehmen, daß dieser Körper mit dem unter IA erhaltenen identisch ist. Es ist also auch ein

2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol.

B. Hydrierung des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenols.

40 g des soeben dargestellten Körpers wurden in 120 g Hexahydrotoluol gelöst und im Autoklaven unter denselben Bedingungen, wie bereits unter IB geschildert, hydriert. Die Hydrierung mußte noch dreimal mit jedesmal frischem Katalysator wiederholt werden, bis eine Probe des erhaltenen Hydrierungsproduktes nicht mehr Permanganat entfärbte.

C. Das so erhaltene 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol vom Siedep. 12 mm 210°—213° wurde in derselben Weise wie unter IC angegeben zweimal mit CrO_3 oxydiert und das Keton erhalten vom Siedep. 12 mm 201°—204° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9800, welches identisch ist mit dem unter IC beschriebenen.

Ringschlußversuch.

D. 12 g des nach obiger Beschreibung dargestellten Ketons wurden in 12 g Dekalin gelöst und mit 6 g feingepulvertem $ZnCl_2$ versetzt. Es wurde am Rückflußkühler zum Sieden des Dekalins erhitzt und eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten. Es trat Braunfärbung ein, und beim Destillieren im Vakuum wurde Verharzung festgestellt. Ein Kohlenwasserstoff wurde nicht erhalten.

III.

A. Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol und p-Kresol mit P_2O_5.

190 g o-Cyklohexyl-cyklohexanol vom Siedep. 12 mm 274°—275° wurden mit 108 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und unter

Kühlung auf — 5° bei ständigem Rühren allmählich 100 g P_2O_5 zugegeben. Darauf wurde vorsichtig erwärmt bis auf 140°. Nach Abkühlen wurde das dunkel gefärbte Kondensationsgemisch mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Phosphorsäure mehrere Male mit heißem sodahaltigen Wasser gewaschen. Das erhaltene Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde das 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol erhalten vom Siedep. 13 mm 220°—224° in einer Ausbeute von 15 g = 5% der Theorie. Es war eine starke Verharzung eingetreten. Im Rückstand blieben 80 g Harz.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1928 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5908 CO_2	Entspr.: 83,58% C	$C_{19}H_{28}O$
0,1814 H_2O	10,53% H	83,76% C
		10,36% H

Der Körper ist identisch mit den in IA und IIA erhaltenen Kondensationsprodukten.

B. Hydrierung des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenols.

Die Hydrierung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bereits unter IB angegeben. Der dabei entstandene Alkohol hatte den Siedep. 13 mm 212°—214°.

C. Oxydation zum 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanon.

Es wurde zweimal zum Keton oxydiert mit CrO_3 in derselben Weise, wie unter IC beschrieben wurde. Die Ausbeute betrug 8 g vom Siedep. 13 mm 201°—205°. Das Keton ist identisch mit dem unter IC und ebenso mit dem unter IIB erhaltenen.

Ringschlußversuch.

D. 8 g des 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanon wurden, wie unter ID und IID beschrieben, in Dekalinlösung bei Siedetemperatur mit $ZnCl_2$ behandelt. Es trat ebenfalls Verharzung ein. Ein Kohlenwasserstoff wurde nicht beobachtet.

IV.

Kondensation von Cyklohexyl-cyklohexen-1 und p-Kresol mit $ZnCl_2$.

130 g Cyklohexyl-cyklohexen-1 wurden mit 85 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und 80 g $ZnCl_2$ zugegeben. Es wurde langsam auf dem Wasserbade auf 180° erhitzt und drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde vom $ZnCl_2$ dekantiert, mit verdünntem HCL und dann mit Wasser gewaschen über Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Die Ausgangssubstanzen

wurden größtenteils wiedererhalten. Es wurden 16 g Kondensationsprodukte erhalten und nach mehrmaligem Fraktionieren daraus 5 g aufgefangen mit dem Siedepunkt 12 mm 217°—224°. Im Rückstand blieben 2 g Harz.

Wie die Verbrennung zeigt, ist auch hier, wie unter IA, IIA und IIIA entstanden das 2-o-Bicyklohexyl-4-methyl-1-phenol.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1879 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5773 g CO_2	Entspr.: 83,97% C	$C_{19}H_{28}O$
0,1746 g H_2O	10,40% H	83,76% C
		10,36% H.

V.

Kondensationen mit o-Kresol.

A. Kondensation von o-Kresol und Cyklohexyl-cyklohexen-1 mittels Schwefelsäure-Eisessig.

90 g Cyklohexyl-cyklohexen-1 wurden mit 60 g frisch destilliertem o-Kresol gemischt und dazu in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch von 100 ccm Eisessig mit 100 ccm H_2SO_4 unter ständigem Schütteln zugegeben. Das Reaktionsgemisch nahm allmählich eine zitronengelbe Farbe an, und nach zwei- bis dreistündigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur schied sich eine dicke Schicht eines rötlich bis braun gefärbten gallertartigen, zähen Kondensationsproduktes ab. Das, was flüssig geblieben war, wurde abgegossen und der zusammengebackte Kondensationskuchen einige Male mit Wasser gewaschen und zur Entfernung der Schwefelsäure und des unveränderten Kresols 1 Stunde mit 20%iger KOH gekocht. Als braune sirupöse Flüssigkeit schwimmt das Kondensationsprodukt auf der Kalilauge und läßt sich nach dem Abkühlen mittels Scheidetrichter von dieser trennen. Es wurde mit Äther aufgenommen und mit verdünntem HCl gewaschen, wobei die Farbe nach grün umschlug. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser — eine Neutralisation mit Soda erwies sich als unpraktisch, da sehr schwer trennbare Emulsionen auftraten — wurde die ätherische Lösung über Chlorkalzium getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers das Kondensationsprodukt vom Ölbade im Vakuum destilliert.

Das destillierte Produkt war in der Wärme klar und farblos, bekam aber beim Erkalten einen Stich ins Gelbe. Die Destillation aus dem Sandbade oder dem Siedetopf erwies sich als unzweckmäßig, weil dabei ein stärker gelb gefärbtes Destillat entstand und stets ein geringer Rückstand von Harz blieb. Der Siedepunkt zeigte sich ebenfalls nicht so genau, wie bei der Destillation vom Ölbade.

Die Fraktionierung ergab 20 g unverändertes Cyklohexyl-cyklohexen bei 13 mm Druck bis 130°.

Das Thermometer stieg dann rasch, und die Hauptfraktion ging über bei 218°—221°.

Ausbeute 90 g = 60% der Theorie von 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenol.

Nachlauf 10 g dunkel gefärbt und harzartig.

Die Hauptfraktion wurde in 100 ccm heißem Hexahydrotoluol gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das Kondensationsprodukt in kleinen weißen verfilzten Nadeln aus, so daß die ganze Mischung zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Kristalle wurden abgenutscht und zeigten zuerst den Schmelzpunkt 70—71° und nach mehrmaligem Umkristallisieren 87°—88°; Ausbeute 75 g. Leichtlöslich vor allem in der Wärme in den meisten organischen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, Benzin, Benzol, Tetralin. Die Liebermann'sche Phenolreaktion gab anfangs Dunkelbraunfärbung und ging dann über in grün bis olivgrün. Am folgenden Tage war die Farbe schwarzbraun.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1913 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5864 CO_2	Entspr.: 83,63% C	$C_{19}H_{28}O$
0,1821 H_2O	10,65% H	83,76% C
		10,36% H.

B. Hydrierung des 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenols.

70 g des Kristallkörpers wurden in warmem Hexahydrotoluol gelöst und die Lösung, wie unter I B beschrieben, bei ca. 220° hydriert. Erst nach viermaligem, je zweistündigen Hydrieren mit jedesmal frischem Katalysator wurde ein Hydrierungsprodukt erhalten, das Permanganat in alkoholischer Lösung nicht mehr entfärbte. Es ist ein klarer, farbloser Körper, stark lichtbrechend, in der Kälte glashart und spröde, und hatte den Siedep. 11 mm 204°—209°. Es ist das 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanol. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexahydrotoluol.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2047 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,6167 CO_2	Entspr.: 82,18% C	$C_{19}H_{34}O$
0,2206 H_2O	12,06% H	81,93% C
		12,31% H.

Angewandt: 0,2681 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,8073 CO_2	Entspr.: 82,10% C	$C_{19}H_{32}O$
0,2866 H_2O	11,97% H	82,53% C
		11,68% H.

C 1. 60 g des hydrierten Produktes wurden in 35 ccm heißem Hexahydrotoluol gelöst; nach einigen Tagen kristallisierten blitzende kleine rhombische Kristalle aus, die anfangs den Schmelzpunkt von ca. 108° und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Leichtbenzin den unscharfen Siedep. 125°—128° zeigten. Ausbeute 5 g.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1918 g Substanz.

Gef.: 0,5773 CO_2 Entspr.: 82,49% C
0,2064 H_2O 12,08% H

Angewandt: 0,2044 g Substanz.

Gef.: 0,6184 CO_2 Entspr.: 82,54% C
0,2757 H_2O 11,99% H

Berechnet für: $C_{19}H_{32}O$
82,53% C
11,68% H

Die Werte entsprechen den Prozentzahlen des Ketons, und zwar ist es das 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanon, das bei dem Hydrierungsprozeß mit entstanden ist. Die Ausbeuten an Keton waren schwankend, und es konnte nicht ermittelt werden, unter welchen Bedingungen die Ausbeute sich vergrößern ließe. Es wurde auch bei einigen Versuchen kein Keton erhalten. Ein Semizarbazon war nicht darstellbar.

Der Siedep. 11 mm des von den Ketonkristallen getrennten Alkohols lag jetzt zwischen 207°—209°.

C 2. Wasserabspaltung aus dem 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanol.

15 g des 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanols wurden in 15 g Dekalin gelöst und 7 g feingepulvertes $ZnCl_2$ zugegeben. Am Rückflußkühler wurde zum Sieden des Dekalins erhitzt; unter vorübergehender Trübung des Reaktionsgemisches bildete sich das Hexen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde weiter erhitzt, nach dem Erkalten von $ZnCl_2$ dekantiert, mit verdünntem HCl und dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und zur restlosen Entfernung von etwa noch vorhandenem Keton oder Alkohol über Na im Vakuum destilliert.

Ausbeute 11 g 1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexen 5 oder 6.

Siedep. 11 mm 182°—183°, Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9508.

Es ist eine klare, farblose, zwar dicke, aber schon ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, leicht fluoreszierend, in Alkohol schwer, in Benzin, Hexahydrotoluol leicht löslich.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2016 g Substanz.

Gef.: 0,6460 CO_2 Entspr.: 87,43% C
0,2234 H_2O 12,40% H

Berechnet für: $C_{19}H_{32}$
87,61% C
12,39% H

C 3. Hydrierung des Hexens zum Hexan.

10 g des Hexens wurden in 150 g Hexahydrotoluol gelöst und bei 210°—220° in derselben Weise, wie bei I B angegeben, hydriert. Das nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Hexahydrotoluols erhaltene Hydrierungsprodukt wurde mit nitrosehaltiger H_2SO_4 ausgeschüttelt, bis nur noch schwache Braunfärbung auftrat. Nach Auswaschen mit verdünnter Soda und dann mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wurde das 1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexan erhalten vom Siedep. 11 mm 184,5°—185°.

Ausbeute 6 g Dichte, $\frac{20}{4}$ 0,9486.

Es ist derselbe Körper, wie der unter I B 2 dargestellte.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1829 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5817 CO_2	Entspr.: 86,77% C	$C_{19}H_{34}$
0,2125 H_2O	13,00% H	86,92% C
		13,07% H

D. Oxydierung des 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanols mit CrO_3.

40 g 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanol wurden in 40 g Eisessig gelöst und unter Rühren eine Lösung von 11 g CrO_3 in 45 g Eisessig innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Eine Stunde wurde nachgerührt. Es war starke Verharzung eingetreten, die zu erkennen war an einer ausgeschiedenen dicken klebrigen Masse. Es wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit verdünnter Soda neutralisiert; nachdem nochmals mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und fraktioniert. 10 g wurden bei 12 mm Druck zwischen 205°—210° aufgefangen. Das übrige hatte einen höheren Siedepunkt. 14 g Harz blieben im Kolben zurück. Nach nochmaliger Oxydation wurden 6 g eines gelb gefärbten Ketons erhalten, des 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanons vom Siedep. 12 mm 205°—208°. Ein Semicarbazon war nicht darstellbar.

Aus der Lösung des Ketons in Leichtbenzin war trotz Impfens mit den Kristallen des unter V C 1 entstandenen Ketons keine Kristallisation zu erhalten.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2225 g Substanz.		
Gef.: 0,6316 CO_2	Entspr.: 82,35% C	Berechnet für:
0,2336 H_2O	11,75% H	Keton $C_{19}H_{32}O$
Angewandt: 0,2098 g.		82,53% C
Gef.: 0,6359 CO_2	Entspr.: 82,69% C	11,68% H
0,2212 H_2O	11,80% H	

E 1. Ringversuchschluß mit dem kristallisierten Keton unter V C 1.

4 g des unter V C 1 erhaltenen Ketons wurden in 4 g Dekalin gelöst und in derselben Weise mit $ZnCl_2$ behandelt, wie unter I D beschrieben. Es wurde neben unverändertem Keton Verharzung festgestellt. Ein Kohlenwasserstoff wurde nicht erhalten.

E 2. Ringschlußversuch mit dem unter D erhaltenen Keton.

Der Ringschlußversuch wurde mit 8 g Keton in 8 g Dekalin mit 4 g $ZnCl_2$ in der unter I D beschriebenen Weise durchgeführt. Es trat Verharzung auf. Ein Kohlenwasserstoff wurde nicht gefunden.

VI.

A. Kondensation von o-Cyklohexyl-cyklohexanol und o-Kresol mit $ZnCl_2$.

240 g o-Cyklohexyl-cyklohexanol wurden mit 140 g frisch destilliertem o-Kresol gemischt und 180 g $ZnCl_2$ zugegeben. Auf dem Sandbade wurde langsam auf 180° erhitzt, wo das Eintreten einer Reaktion zu beobachten war, die sich durch Trübung und leichtes Aufschäumen zu erkennen gab. Es wurde auf 180° bis zum Ende der Reaktion gehalten, dann 10 Minuten lang auf 190° erhitzt und in der bereits unter I A geschilderten Weise aufgearbeitet. Bei der Fraktionierung des Kondensationsproduktes wurde erhalten:

Vorlauf: ca. 250 g bei 7 mm Druck zwischen 80°—210°, enthaltend unverändertes o-Kresol und Cyklohexyl-cyklohexen.

Hauptfraktion: bei 7 mm Druck zwischen 210°—235° ca. 45 g.

Rückstand 17 g Harz braun gefärbt.

Nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum wurde aus der Hauptfraktion erhalten das 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenol vom Siedep. 12 mm 217°—223°; Ausbeute 25 g.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2431 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,7485 CO_2	Entspr.: 83,78% C	$C_{19}H_{28}O$
0,2262 H_2O	10,39% H	83,76% C
		10,36% H.

Es ist derselbe Körper wie der unter V A beschriebene Kristallkörper. Kristallisierungsversuche blieben aber erfolglos.

B. Hydrierung des nach A dargestellten 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenols.

25 g des Phenols wurden in 150 g Hexahydrotoluol gelöst und, wie unter I B geschildert, bei 220° unter Druck im Autoklaven hydriert. Es wurde in derselben Weise, wie dort angegeben, aufgearbeitet und fast quantitativ das 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohenanol erhalten.

Siedep. 12 mm 207°—209°. Es ist derselbe Körper, wie er unter VB dargestellt wurde. Kristallisationsversuche mit den unter VC1 erhaltenen Kristallen hatten keinen Erfolg.

C. Oxydierung des 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanols zum Keton.

15 g des Alkohols wurden in 15 g Eisessig gelöst und unter Rühren eine Lösung von 4 g CrO_3 in 15 g Eisessig innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Eine Stunde wurde nachgerührt. Eine dicke zähe Masse wurde abgeschieden, ein Zeichen, daß starke Verharzung eingetreten war. Es wurde in der unter VD beschriebenen Weise aufgearbeitet und noch einmal oxydiert. Von den 16 g Reaktionsprodukt, die erhalten wurden, bestanden 5 g aus Harz, und 6 g hatten eine Siedekette bei 11 mm Druck von 206°—240°. Da es nicht möglich war, einen einigermaßen einheitlichen Körper herauszudestillieren, wurde der Versuch abgebrochen.

D. Wasserabspaltung aus dem 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-cyklohexanol.

10 g des nach VIB erhaltenen Körpers wurden in 10 g Dekalin gelöst und mit 4 g feingepulvertem $ZnCl_2$ am Rückflußkühler zum Sieden des Dekalins erhitzt. Unter vorübergehender Trübung des Reaktionsgemisches bildete sich das Hexen, welches in derselben Weise wie unter VC2 aufgearbeitet wurde.

Ausbeute: 6 g Siedep. 182,5°—184°.

Rückstand 2 g Harz.

Das so erhaltene 1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexen-5 oder 6 hat dasselbe Aussehen wie das unter VC2 beschriebene.

E. Hydrierung des 1-methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexens-5 oder 6.

16 g des Hexens wurden in 150 g Hexahydrotoluol gelöst und, wie unter IB angegeben, hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde wie unter VC3 verarbeitet und 4 g 1-Methyl-3-o-bicyklohexyl-cyklohexan erhaltenvom Siedep. 10 mm 182°—185° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9480.

Der Körper ist derselbe wie der unter VC3 beschriebene.

VII.

Kondensation von Cyklohexyl-cyklohexen-1 und o-Kresol mittels $ZnCl_2$.

Die Kondensation wurde in derselben Weise und mit gleichen Mengen, wie bei IV angegeben, ausgeführt. Neben geringer Verharzung wurden ca. 3 g Kondensationsprodukt zwischen 217°—224° bei 13 mm Druck erhalten.

Die Verbrennung ergab die richtigen Werte für das unter VA beschriebene 2-Methyl-4-o-bicyklohexyl-1-phenol.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1922 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5913 CO_2	Entspr.: 83,90% C	$C_{19}H_{28}O$
0,1787 H_2O	10,40% H	83,76% C
		10,36% H.

VIII.

A. Kondensation von Cyklohexanol und p-Kresol mittels $ZnCl_2$.

360 g Cyklohexanol wurden mit 32 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und 400 g $ZnCl_2$ zugegeben. Es wurde unter ständigem Rühren auf dem Ölbade erhitzt. Bei 138° trat Reaktion ein, die sich durch leichtes Aufschäumen bemerkbar machte. Die Temperatur wurde bis zur Beendigung der Reaktion auf 138° gehalten und dann etwa 5 Minuten auf 160° gesteigert. Nach dem Erkalten wurde vom $ZnCl_2$ dekantiert, mit verdünntem HCl und dann mit verdünnter Soda, zuletzt mit Wasser gewaschen, das Öl im Scheidetrichter abgehoben, über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert.

Der bei 14 mm zwischen 145°—200° übergehende Anteil wurde gesondert aufgefangen.

Vorlauf: 140 g unverändertes p-Kresol und Cyklohexen, Nachlauf: 80 g.

Rückstand: 35 g Harz.

Die gesondert aufgefangene Fraktion wurde wiederholt fraktioniert, und es wurden 160 g erhalten vom Siedep. 14 mm 150°—170°. Ein schärferer Siedepunkt war nicht zu erzielen. Das Öl wurde nun mit 20%iger NaOH ausgeschüttelt, worin sich das Cyklohexyl-kresol glatt löste, während eine ölige Schicht eines unlöslichen Körpers zurückblieb, die mittels Scheidetrichter abgehoben wurde. 15 g wurden von diesem Körper erhalten. Der Siedepunkt dieses Produktes lag zwischen 125°—154° bei 8 mm Druck, und es war trotz mehrfachen Kochens mit verdünntem NaOH und häufigen Fraktionierens nicht möglich, eine engere Siedegrenze zu erzielen. Die Natronlauge gab jedesmal beim Ansäuern eine Trübung, ein Zeichen, daß immer wieder Phenol festgehalten worden war, das sich nicht restlos entfernen ließ. Der Körper, der sichnicht isolieren ließ, ist vermutlich ein Äther.

Der mit NaOH aufgenommene Anteil wurde durch Ansäuern mit verdünntem HCl wieder abgeschieden, mit Äther aufgenommen, ausgewaschen mit Wasser, über Chlorkalzium getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Es wurden erhalten 140 g 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-phenol vom Siedep. 8 mm 153,5° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 1,0285.

Es ist ein klares, farbloses Öl, etwas dickflüssig, das sich in verdünnter NaOH und organischen Lösungsmitteln leicht löst.

Die Liebermann sche Reaktion gab eine rotbraune Färbung.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1876 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5650 CO_2	Entspr.: 82,14% C	$C_{18}H_{18}O$
0,1596 H_2O	9,52% H	82,10% C
		9,47% H.

B. Hydrierung des 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-phenols.

140 g des Phenols wurden in 100 g Hexahydrotoluol gelöst und, wie unter IB beschrieben, bei 180°—190° im Autoklaven hydriert. Ausbeute nahezu quantitativ. Es wurde erhalten das 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol vom Siedep. 12 mm 140°—142° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,9635. Es ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, farblos, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verdünnter NaOH.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1967 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5738 CO_2	Entspr.: 79,55% C	$C_{18}H_{24}O$
0,2165 H_2O	12,32% H	79,59% C
		12,25% H.

C. Kondensation von 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol und p-Kresol mittels $ZnCl_2$.

140 g des hydrierten Produktes wurden mit 54 g frisch destilliertem p-Kresol gemischt und 70 g $ZnCl_2$ zugegeben. Die Kondensation wurde, wie unter IA beschrieben, durchgeführt. Es wurde erhalten beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes:

Vorlauf bei 11 mm zwischen 85°—210°, bestehend aus unverändertem p-Kresol und dem Hexen des angewandten Alkohols: 90 g.

Hauptfraktion bei 11 mm zwischen 210°—230°, 25 g.

Rückstand 15 g Harz.

Ausbeute nach mehrmaligem Fraktionieren 15 g

2'-Cyklohexyl-4'-methyl-1'-cyklohexyl-3-methyl-6-phenol

vom Siedep. 11 mm 225°—228°.

Es ist ein gelblicher, harzartiger Körper, in der Kälte hart und spröde, unlöslich in verdünnter NaOH, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Die Liebermannsche Reaktion gab eine rotbraune Färbung.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1913 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5864 CO_2	Entspr.: 83,63% C	$C_{20}H_{30}O$
0,1821 H_2O	10,65% H	83,84% C
		10,56% H

D. Darstellung des 1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder 6 aus dem Vorlauf der Kondensation unter C.

Aus dem Vorlauf des unter C erhaltenen Kondensationsproduktes wurde das p-Kresol durch Ausschütteln mit verdünntem NaOH entfernt und der durch die Einwirkung des $ZnCl_2$ auf das 2-Cyklohexyl-4-methyl-1-cyklohexanol entstandene Kohlenwasserstoff abdestilliert. Es wurde mit verdünntem HCl und dann mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert.

Es wurden erhalten 20 g 1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexen-5 oder 6 vom Siedep. 760 mm 247,5° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,8935.

Das Hexen ist eine ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch nitrosehaltige Schwefelsäure zersetzt wird. Es ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Benzin, Hexahydrotoluol und anderen organischen Lösungsmitteln.

Verbrennung.

Angewandt: 0,1738 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,5571 CO_2	Entspr.: 87,43% C	$C_{13}H_{22}$
0,1942 H_2O	12,50% H	87,55% C
		12,44% H

E. Hydrierung des 1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexens-5 oder -6.

15 g des Hexens wurden in der unter IB beschriebenen Weise bei 180°—190° hydriert und das hydrierte Produkt zur Entfernung von etwa noch vorhandenem ungesättigten Körper mit nitrosehaltiger H_2SO_4 geschüttelt, bis keine Braunfärbung mehr auftrat.

Erhalten 10 g 1-Cyklohexyl-3-methyl-cyklohexan vom Siedep. 760 mm 247° und der Dichte $D\frac{20}{4}$ 0,8769.

Es ist genau wie das Hexen leichtflüssig und farblos und unterscheidet sich von diesem durch seine Beständigkeit gegen nitrosehaltige H_2SO_4.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2133 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,6761 CO_2	Entspr.: 86,45% C	$C_{13}H_{24}$
0,2518 H_2O	13,21% H	86,58% C
		13,42% H

F. Hydrierung des 1-[2′-Cyklohexyl-4′-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-phenols.

14 g des Phenols wurden in 150 g Hexahydrotoluol in der unter IB beschriebenen Weise bei 220° hydriert. Die Ausbeute war fast quantitativ. Es wurden erhalten 13 g 1-[2′-Cyklohexyl-4′-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-cyklohexanol vom Siedep. 9 mm 212°—214°.

Es ist ein farbloser, stark lichtbrechender, harzartiger Körper, in der Kälte glashart und spröde und entfärbt Permanganat nicht in alkoholischer Lösung.

Verbrennung.

Angewandt: 0,2237 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,6733 CO_2	Entspr.: 82,08% C	$C_{20}H_{36}O$
0,2535 H_2O	12,68% H	82,11% C
		12,42% H

G. Oxydierung des 1-[2′-Cyklohexyl-4′-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-cyklohexanols zum Keton.

13 g des unter F erhaltenen Alkohols wurden in 13 g Eisessig gelöst und eine Mischung von 12 g Eisessig mit 3 g CrO_3 unter Rühren innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Eine Stunde wurde nachgerührt, dann wurde mit Wasser versetzt, mit verdünnter Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und fraktioniert. Nach nochmaliger Oxydation wurden erhalten 7 g 1-[2′-Cyklohexyl-4′-methyl-]cyklohexyl-3-methyl-6-cyklohexanon vom Siedep. 9 mm 205°—208°. Es ist eine zähe, sehr dicke gelbe Flüssigkeit. Ein Semikarbazon war nicht darstellbar.

Verbrennung.

Angewandt: 0,6367 g Substanz.		Berechnet für:
Gef.: 0,7125 CO_2	Entspr.: 82,58% C	$C_{20}H_{34}O$
0,2488 H_2O	11,76% H	82,68% C
		11,81% H

H. Ringschlußversuch zum 9-10-Benzophenanthren.

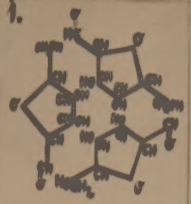
5 g des unter G erhaltenen Ketons wurden in 5 g Dekalin gelöst und 2 g feingepulvertes $ZnCl_2$ zugegeben. Es wurde am Rückflußkühler zum Sieden des Dekalins erhitzt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun. Wasserabspaltung wurde nicht beobachtet. Es wurde genau wie bei ID aufgearbeitet. Es war zum Teil Verharzung eingetreten, zum Teil wurde unverändertes Keton zurückgewonnen. Ein Kohlenwasserstoff wurde nicht erhalten. Es war also kein Ringschluß eingetreten.

Am Schluß meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, der I. D. Riedel A.-G. für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in ihrem Laboratorium, insbesondere Herrn Prof. Dr. Schrauth für Überlassung des Themas und die mir bei seiner Bearbeitung gewährte gütige Unterstützung mit Rat und Tat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

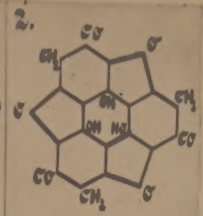
Ein Exemplar mit Originalaufnahmen in Größe 13 × 18 der auf den Abbildungen I—VIb in kleinerer Ausführung wiedergegebenen Modellbilder befindet sich auf der Bibliothek des Chem. Institutes der Universität Halle-Wittenberg.

Druck von Robert Noske in Borna-Leipzig.

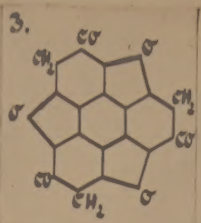
1.



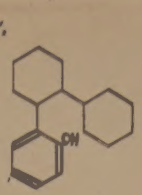
2.



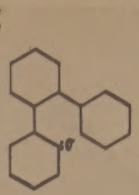
3.



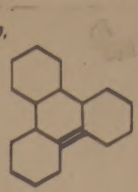
4.



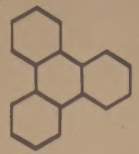
5



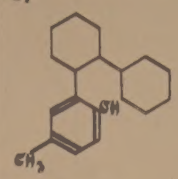
6.



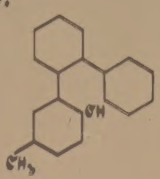
7.



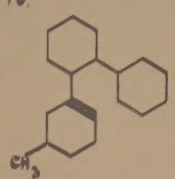
8.



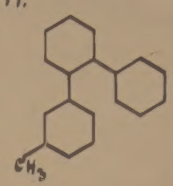
9.



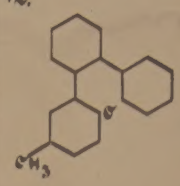
10.



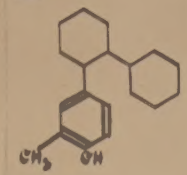
11.



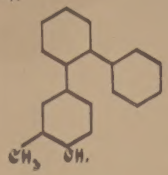
12.



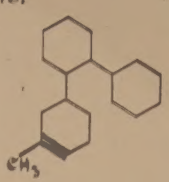
13.



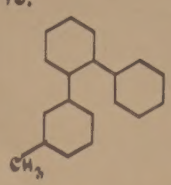
14.



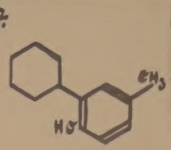
15.



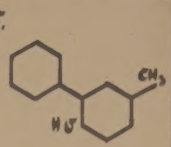
16.



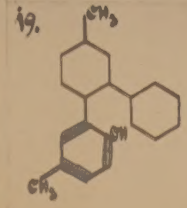
17.



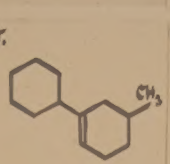
18.



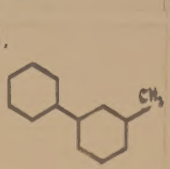
19.



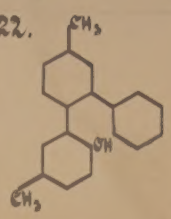
20.



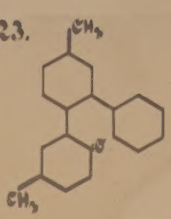
21.



22.



23.



Lebenslauf.

Ich, Günther Ulrich Augstein, bin am 14. Oktober 1889 zu Bromberg geboren. Ich bin Preuße, evangelischer Konfession. Ich besuchte das Gymnasium in Bromberg, das ich 1911 mit dem Reifezeugnis verließ, und studierte bis zum Ausbruch des Krieges in Marburg, Berlin und Halle Jura. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger beim Feld-Art.-Reg. 53 in Bromberg ein. Am 6. Mai 1916 wurde ich Offizier. Ich war von August 1914 bis zum Ende des Krieges, zuletzt als Batterieführer im Felde und erhielt das Eiserne Kreuz I. und II. Klasse. Nach Ausbruch der Revolution blieb ich bis Mai 1919 beim Grenzschutz gegen Polen. Ab Mai 1919 studierte ich in Halle und ein Zwischensemester 1920 in Königsberg Chemie. Infolge der wirtschaftlichen Verhältnisse wäre es mir nicht möglich gewesen, das Studium fortzusetzen, wenn mir nicht im März 1923 durch Herrn Professor Dr. Schrauth in dem Laboratorium der I. D. Riedel A.-G. in Rodleben ein Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt worden wäre, wo ich die vorliegende Arbeit anfertigen konnte. Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen bei den Herren Dozenten Vorländer, Weitz, Tubandt, Mie, Wiegand, Erdmann, Klinger, Eisenlohr, Kaufmann, v. Wolff, Walther, Gutzmer, Ziehen. Praktika besuchte ich bei den Herren Vorländer, Weitz, Tubandt, Kaufmann, K. Schmidt, Gutzmer.